

(5)

Int. Cl. 2:

B 05 D 7/14

(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DEUTSCHE
PATENT- UND
MARKEN-
ZEICHEN-
AMMEN
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
1976

DE 26 33 764 B 1

(11)

Auslegeschrift 26 33 764

(21)

Aktenzeichen: P 26 33 764.4-45

(22)

Anmeldetag: 28. 7. 76

(43)

Offenlegungstag: —

(44)

Bekanntmachungstag: 5. 1. 78

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Kunststoff-Metall-Verbunden

(71)

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

(72)

Erfinder: Lienert, Jürgen, Dr., 5000 Köln; Kleimann, Helmut, Dr.; Dieterich, Dieter, Dr.; Bonin, Wulf von, Dr.; Friederich, Klaus, Dr.; 5090 Leverkusen; Markusch, Peter, Dr., 5000 Köln

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Nichts ermittelt

DE 26 33 764 B 1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbunden von Kunststoffen auf Polyisocyanat-Basis mit Metallen, wobei die Kunststoffe durch Ausreagieren eines zu einem Kunststoff auf Polyisocyanat-Basis führenden Reaktionsgemisches dergestalt hergestellt werden, daß das Reaktionsgemisch während der chemischen Reaktion mit der Oberfläche des Metalls in Berührung kommt, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung der Haftung der Kunststoffe an den Metallen letztere kunststoffseitig mit einer wäßrigen Polyurethandispersion beschichtet werden und die zum Kunststoff führende chemische Reaktion nach Auftrocknen der so erhaltenen Beschichtung erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle mit einer wäßrigen Polyurethan-Dispersion, die Alkoxy silane enthält, beschichtet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als zu einem Kunststoff ausreagierendes Reaktionsgemisch ein zu einem Polyurethanschaumstoff ausreagierendes Reaktionsgemisch verwendet wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaumstoffherstellung in geschlossenen Formwerkzeugen erfolgt, deren Innenfläche und/oder Formenhohlraum zumindest teilweise mit einem schaumseitig mit dem Haftvermittler bzw. Haftvermittlergemisch beschichteten Metallblech bzw. mit einer schaumseitig mit dem Haftvermittler bzw. dem Haftvermittlergemisch beschichteten Metallfolie ausgekleidet und/oder versehen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Verbunden von Kunststoffen auf Basis von organischen Polyisocyanaten und Metallen, wobei die Metalle zwecks Erhöhung der Haftung zwischen Metall und Kunststoff mit speziellen, nachstehend näher erläuterten Haftvermittlern vorbehandelt werden. Die Erfindung betrifft vorzugsweise ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen, insbesondere von Formschaumstoffen, wie sie in an sich bekannter Weise durch Verschäumung von zu Schaumstoffen auf Polyisocyanatbasis ausreagierenden Reaktionsgemischen erhalten werden, wobei das Metallblech oder die Metallfolie nach erfundungsgemäßer Vorbehandlung während der zum Kunststoff führenden chemischen Reaktion mit dem Reaktionsgemisch in Berührung gebracht wird.

Verbundstoffe aus Kunststoffen, insbesondere aus harten, halbharten und weichen Schaumstoffen, auf Polyisocyanat-Basis und Metallen eignen sich in vorzüglicher Weise für die Serienherstellung von Leichtbaukonstruktionen, wie z. B. für den Möbel-, Sport-, Fahrzeug- und Hausbau oder die Herstellung von wärmeisolierten Behältern oder Rohren. Bei ihrer Herstellung wird beispielsweise das Metallteil in ein Formwerkzeug eingelegt und anschließend das schaumfähige Reaktionsgemisch in das Formwerkzeug eingebracht, in dem es aufschäumt und vorzugsweise stark verdichtet erstarrt. Die starke Verdichtung, die im

allgemeinen mit der Ausbildung einer integralen DichteVerteilung (zellförmiger Kern und massive Außenschicht) einhergeht, wird hierbei dadurch erreicht, daß die Menge des in das Formwerkzeug eingetragenen Reaktionsgemisches so bemessen wird, daß bei einer freien Verschäumung des Gemisches der Schaumstoff ein größeres Volumen als das Volumen des Formwerkzeugs ausmachen würde. Hierbei wird erreicht, daß der Schaumstoff das Werkzeug exakt ausfüllt und Werkzeuginnenflächen genau abbildet. Das eingelegte Metallblech wird hierbei mit dem Schaumstoff verklebt. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung derartiger Verbundstoffe besteht in der Beschichtung von Metalloberflächen mit zum Kunststoff, vorzugsweise Schaumstoff, ausreagierendem Reaktionsgemisch. Für viele technische Anwendungen reicht die Festigkeit der Bindung zwischen Metall und Kunststoff, die auf diese Weise erreicht wird, nicht aus. In der Regel werden Verbundkörper aus Metall und Schaumstoffen, insbesondere Polyurethanschaumstoffe, hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt. Diese Belastungen können diese Körper nur überstehen, wenn es zu einer dauerhaften, schubfesten Verbindung zwischen Metall und Kunststoff gekommen ist. Auch der verstärkende Effekt von Metallen, die mit Polyurethanen umschäumt werden, ist nur dann wirksam, wenn die Haftung zwischen Polyurethan und Metall ausreichend ist. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Techniken entwickelt, die eine bessere Haftung von Polyurethanen zu Metallen zum Ziel hatte. So wurden z. B. die Metalle vor der Verschäumung gesandstrahlt (Piechota/Röhr: Integralschaumstoffe, Hanser Verlag, München/Wien 1975), um durch eine Aufrauhung der Oberfläche eine zusätzliche Verankerung des Schaumstoffs am Metall zu erzielen. Auch die verschiedenen Kleber kamen zur Anwendung, (Piechota/Röhr: Integralschaumstoffe, Hanser Verlag, München/Wien 1975), die zum Teil eine gewisse Haftungsverbesserung zwischen den beiden Materialien erbrachten. Es zeigte sich in der Praxis jedoch, daß durch Hydrolyseerscheinungen alle diese Verbindungen mit der Zeit nachlassen und teilweise gelöst werden.

Gute Verklebungen werden z. B. erzielt, wenn die Metalle vor der Verschäumung mit entsprechenden Alkoxy silanen behandelt werden (Dow Corning, Merkblatt 03-023.03-Juli 1969; E. P. Pluedemann, Journal of Paint Technol., Nov. 1970). Diese Methode führt jedoch nicht zu einer ausreichenden Kochfestigkeit des Verbunds.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine Vorbehandlung der Metalle mit wäßrigen Polyurethandispersionen eine beachtliche Verbesserung der Haftung des Schaumstoffs an der Metalloberfläche zur Folge hat. Eine ganz wesentliche Verbesserung wird durch eine Kombination von Alkoxy silanen mit wäßrigen Polyurethan-Dispersionen als Haftvermittler erreicht.

Bei Verwendung dieser beiden Haftvermittler gleichzeitig kann eine äußerst feste, hydrolysenstabile Verbindung erzielt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbunden von Kunststoffen auf Polyisocyanat-Basis mit Metallen, wobei die Kunststoffe durch Ausreagieren eines zu einem Kunststoff auf Polyisocyanat-Basis führenden Reaktionsgemisches dergestalt hergestellt werden, daß das Reaktionsgemisch während der chemischen Reaktion mit der Oberfläche des Metalls in Berührung kommt,

ORIGINAL INSPECTED

dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung der Haftung der Kunststoffe an den Metallen letztere Kunststoffseite mit einer wäßrigen Polyurethandispersion beschichtet werden und die zum Kunststoff führende chemische Reaktion nach Aufrocknen der so erhaltenen Beschichtung erfolgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist insbesondere eine Variante dieses Verfahrens, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Metalle mit einer wäßrigen Polyurethandispersion, die zusätzlich Alkoxy-silane enthält, beschichtet.

Als Maß für die Haftkräfte kann die Kraft in Newton angesehen werden, die nötig ist, um einen 0,3 mm dicken und 20 mm breiten Metallstreifen von einem 300 mm langen Polyurethanschaumstoff abzuziehen.

Die Hydrolysefestigkeit der Bindung zwischen Metall und Polyurethan kann gemessen werden, indem ein Verbundkörper, bestehend aus einem angeschäumten Metallstreifen mit PUR (Maße des Verbundkörpers 300 × 20 × 10 mm, Maße des angeschäumten Metallblechs 300 × 20 × 0,3 mm), 3 Stunden bei 100°C in Wasser gekocht wird und anschließend die maximale Kraft gemessen wird, die nötig ist, den Metallstreifen nach Abkühlen des Verbundkörpers abzuziehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Kunststoffen auf Basis von Polyisocyanaten massive, d. h. nichtgeschäumte Stoffe und vorzugsweise Schaumstoffe, verstanden, die aus den Polyisocyanaten allein oder unter Mitverwendung von Verbindungen mit mindestens 2 Zerewitinow-aktiven Wasserstoffatomen zugänglich sind, z. B. Polycarbodiimid-, Polyisocyanurat-, Polyharnstoff-, Polybiuret-, Polyamid-, Polyalophan-, Polyurethan-Kunststoffe, Mischtypen oder sonstige Kunststoffe auf Polyisocyanat-Basis. Besonders geeignet ist das vorliegende Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen mit Polyurethangruppierungen. Unter diesen letztgenannten sind insbesondere in geschlossenen Formen hergestellte Formschaumstoffe, vorzugsweise solche mit einer integralen DichteVerteilung und geschlossener Außenhaut, bevorzugt.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z. B. von W. Siegen in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, S. 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DT-AS 12 02 785), 2,4- und 2,6-Hexahydrotolylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-trisocyanat, Polyphenyl-polymethen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z. B. in den britischen Patentschriften 8 74 430 und 8 48 671 beschrieben werden, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z. B. in der deutschen Auslegeschrift 11 57 601 beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 10 92 007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der

amerikanischen Patentschrift 34 92 330 beschrieben werden. Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der britischen Patentschrift 9 94 890, der belgischen Patentschrift 7 61 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 71 02 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den deutschen Patentschriften 10 22 789, 12 22 067 und 10 27 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 19 29 034 und 20 04 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der belgischen Patentschrift 7 52 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 33 94 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 12 30 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der deutschen Patentschrift 11 01 394, in der britischen Patentschrift 8 89 050 und in der französischen Patentschrift 70 17 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z. B. in der belgischen Patentschrift 7 23 640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den britischen Patentschriften 9 65 474 und 10 72 956, in der amerikanischen Patentschrift 35 67 763 und in der deutschen Patentschrift 12 31 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 10 72 385.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren (»TDI«), Polyphenyl-polymethen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden (»rohes MDI«) und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate (»modifizierte Polyisocyanate«).

Erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten sind ferner gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 62 – 10 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 800 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, z. B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z. B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. An Stelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder ent-

sprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitalsäure Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthal-säureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z. B. ϵ -Caprolacton, oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar. Die obengenannten niedermolekularen mehrwertigen Alkohole können auch als solche eingesetzt werden.

Auch die erfundungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden, wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin, mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin, hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z. B. in den deutschen Auslegeschriften 11 76 358 und 10 64 938 beschrieben werden, kommen erfundungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerivate modifizierte Polyäther, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitrol in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 33 83 351, 33 04 273, 35 23 093, 31 10 695, deutsche Patentschrift 11 52 536), sind ebenfalls geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester, Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie

Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd, herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfundungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z. B. durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z. B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten

15 Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihre Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen 20 enthaltende Polyhydroxyverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate, Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze 25 sind erfundungsgemäß einsetzbar.

Verteiler dieser erfundungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, »Polyurethanes, Chemistry and Technology«, verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, 30 New York, London Band I, 1962, S. 32—42 und S. 44—54 und Band II, 1964, S. 5 und 6 und 198 und 199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchstlein, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z. B. auf den S. 45 bis 71, beschrieben.

35 Falls beim erfundungsgemäßen Verfahren Formkunststoffe, insbesondere Formschaumstoffe, hergestellt werden, deren Oberfläche nicht zu 10% mit einem Metallblech bzw. einer Metallfolie abgedeckt ist, so daß bei der Verschäumung des Reaktionsgemisches mit der

40 Formtrennwand unmittelbar in Berührung kommt, können beim erfundungsgemäßen Verfahren die üblichen Formtrennmittel eingesetzt werden. Hierzu eignen sich die an sich bekannten internen Formtrennmittel, wie sie zur Herstellung von Formschaumstoffen

45 empfohlen werden und wie sie beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften 19 53 637, 21 21 670 und 23 56 692 beschrieben sind. Selbstverständlich lassen sich auch mit entsprechenden Zusatzmitteln modifizierte »selbsttrennende« Polyisocyanate mitverwenden, wie sie in DT-OS 23 07 589 beschrieben werden. Auch die in den DT-OS 23 19 648, 23 56 692, 23 63 452, 24 04 310 und 24 31 968 beschriebenen Trennmittel können eingesetzt werden. Selbstverständlich ist die Verwendung der an sich bekannten äußeren 55 d. h. auf die Forminnenwand aufzutragenden Trennmittel ebenfalls möglich.

Erfundungsgemäß können Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet werden. Als organische Treibmittel kommen z. B. Aceton, Äthylacetat, halogensubstituierte Alkane,

60 wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthyliden-chlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, Trichlor-trifluoräthan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzen den Verbindungen, z. B. Azoverbindungen,

wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VIII, herausgegeben von V i e w e g und H ö c h t l e n, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

Erfnungsgemäß werden ferner oft Katalysatoren mitverwendet. Als mitzuverwendende Katalysatoren kommen solche der an sich bekannten Art in Frage, z. B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoäthyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diäthylaminoäthyl)-adipat, N,N-Diäthylbenzylamin, Pentamethyldiäthylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl- β -phenyläthylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, Tetramethylguanidin.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstofffotome aufweisende tertiäre Amine sind z. B. Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N,N-Dimethyl-äthanolamin sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z. B. in der deutschen Patentschrift 12 29 290 beschrieben sind, in Frage, z. B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin, 1,3-Diäthylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Alkaliphenoate wie Natriumphenoat oder Alkalialkoholate wie Natrium-methylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Erfnungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden, sowie Alkaliacetate.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinnsalze von Carbonsäuren, wie z. B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat oder Dioctylzinndiacetat, in Betracht.

Weitere Vertreter von erfungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von V i e w e g und H ö c h t l e n, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht von 62 bis 10 000, eingesetzt.

Erfnungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe (Emulgatoren und Schaumstabilisatoren) mitverwendet werden. Als Emulgatoren kommen z. B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder auch von Fettsäuren oder Salze von Fettsäuren mit Aminen, wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin, in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure

oder Dinaphthylmethanidisulfonsäure oder auch von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem wasserlösliche Polyäthersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z. B. in der amerikanischen Patentschrift 27 64 565 beschrieben.

Erfnungsgemäß können ferner auch Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art, wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z. B. Tris-chloräthylphosphat oder Ammoniumphosphat und Polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide, mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VI, herausgegeben von V i e w e g und H ö c h t l e n, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Vorzugsweise wird die Verschäumung in Formen durchgeführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z. B. Aluminium oder Kunststoff, z. B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, es kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfnungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter »overcharging« gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z. B. aus der amerikanischen Patentschrift 11 78 490 oder aus der amerikanischen Patentschrift 31 82 104 bekannt.

Erfnungsgemäß können auch kalthärtende Schaumstoffe hergestellt werden (vgl. britische Patentschrift 11 62 517, deutsche Offenlegungsschrift 21 53 086).

Als verstärkende Metalle, die entweder mit Polyurethanschaumstoffen angeschäumt werden (einseitig oder mehrseitig) oder aber so in das Werkzeug eingelegt werden, daß sie von dem Schaumstoff vollständig oder zum Teil umhüllt werden, können alle zur Verstärkung dienenden üblichen Metalle verwendet werden, wie Eisen, Stahl, Aluminium, Kupfer, Zink und deren

vielfältige Legierungen, wie sie für Sandwichkonstruktionen und Verstärkungen zum Stand der Technik gehören. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von mit Metallblech bzw. Metallfolie umhüllten Formschaumstoffen, wobei die Innenwand des Formwerkzeugs vor dessen Befüllen mit einer Metallfolie bzw. einem Metallblech ausgekleidet wird.

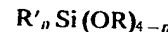
Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich alle beliebigen wäßrigen Polyurethandispersionen, d. h. sowohl nichtionische als auch kationische als auch anionische Polyurethandispersionen. Es können sowohl emulgatorhaltige als auch emulgatorfreie, d. h. eingebaute anionische, kationische oder nichtionisch-hydrophile Zentren aufweisende Polyurethane in Form ihrer wäßrigen Dispersion eingesetzt werden. Vorzugsweise gelangen beim erfindungsgemäßen Verfahren emulgatorfreie Polyurethandispersionen zum Einsatz, insbesondere emulgatorfreie anionische oder kationische besonders bevorzugt emulgatorfreie anionische wäßrige Dispersionen von Polyurethanen.

Unter »anionische Dispersionen« sind hierbei solche zu verstehen, bei denen das dispergierte Polyurethan eingebaute ionische Zentren, insbesondere Sulfonat- oder Carboxylatgruppen, aufweist. Kationische Dispersionen sind dementsprechend solche, bei denen das dispergierte Polyurethan eingebaute kationische Zentren, insbesondere Ammoniumgruppen, aufweist. Geeignete nichtionische Dispersionen sind beispielsweise in DT-OS 23 14 512, DT-OS 23 14 513 oder DT-OS 23 20 719; geeignete kationische Dispersionen in DT-AS 11 78 586, DT-PS 11 84 946, DT-PS 14 95 693 oder US-PS 34 79 310; geeignete anionische Dispersionen in US-PS 34 79 310, 37 56 992, GB-PS 10 76 688 oder beispielsweise DT-OS 24 46 440 beschrieben. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich, wie bereits dargelegt, alle beliebigen Polyurethandispersionen unabhängig von der Struktur des dispergierten Polyurethans. Die Dispersionen können auch noch Lösungsmittel enthalten, beispielsweise einen Restgehalt des oft bei ihrer Herstellung mitverwendeten Acetons. Weitere Veröffentlichungen, die sich mit den Eigenschaften bzw. der Herstellung von geeigneten wäßrigen Polyurethandispersionen befassen, sind deutsche Farbenzeitung 21, (1967), 368; Farbe und Lack 73, (1967), 448; Angewandte Chemie 82, (1970), 53; I. Oil Col. Chem. Assoc. 53 (1970) 363; J. app. Polymer

Sci. 9 (1965); Kunststoffe 57 (1967) 337; Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 24 (1971) 641; Angewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972) 85.

Der Verbund zwischen Metall und Polyurethan bei den verwendeten Dispersionen kommt durch eine Verankerung der ionischen und hydrophilen Gruppen mit dem Metall und durch die gleichzeitig gute Verträglichkeit dieser Dispersionen mit dem Polyurethan-Formkörper zustande.

Als erfindungsgemäß vorzugsweise in Kombination mit den wäßrigen Polyurethandispersionen einzusetzende weitere Haftvermittler kommen bevorzugt Alkoxysilane der Formel



in welcher

R' vorzugsweise für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1–6 Kohlenstoffatomen oder einen gemischten aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 7–12 Kohlenstoffatomen steht, der vorzugsweise durch reaktive Gruppen, insbesondere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen, substituiert bzw. unterbrochen ist; in welcher

R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen vorzugsweise eine Methylgruppe steht; und in welcher

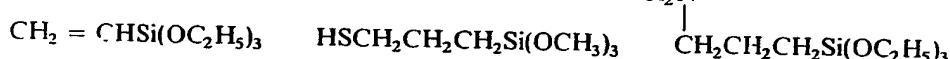
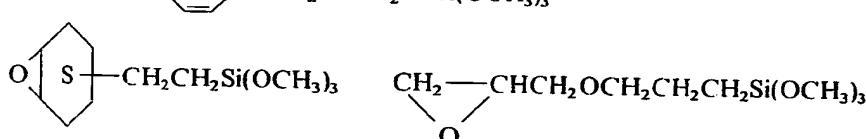
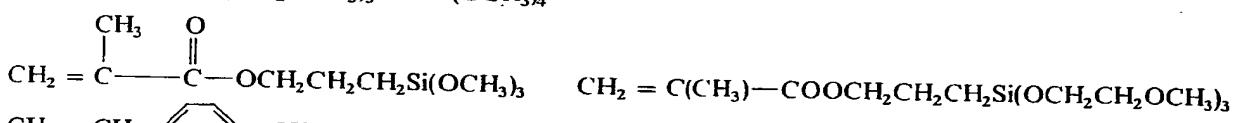
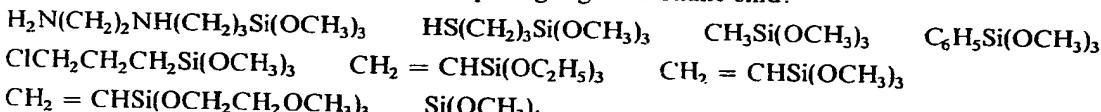
n für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 0 oder 1 insbesondere 1 steht.

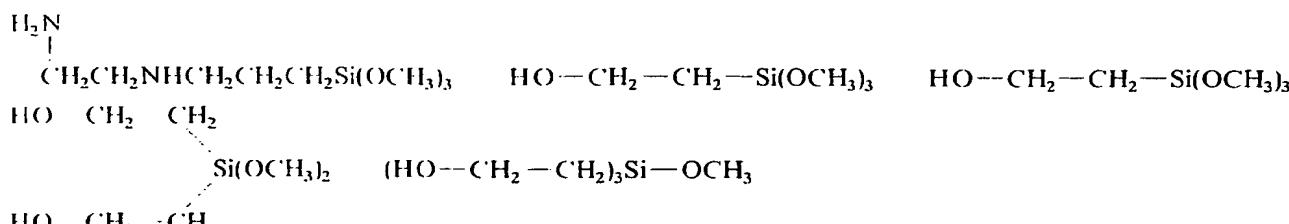
Die Natur der Reste R' und R ist für die Eignung der Silane beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht unbedingt ausschlaggebend.

Obwohl Reste R' der oben gegebenen Definition bevorzugt sind, insbesondere solche, welche noch gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisen, sind auch solche Silane einsetzbar, in denen R' für einen unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, d. h. außer für einen Alkylrest auch beispielsweise für einen Cycloalkylrest, steht. Olefinisch ungesättigte Reste R' bzw. durch inerte Substituenten (beispielsweise Halogenatome) substituierte Substituenten R' aufweisende Silane sind ebenfalls geeignet.

Unter »gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen« sind in obigem Zusammenhang insbesondere Amino-, Hydroxy- oder Mercaptogruppen zu verstehen.

Beispiele geeigneter Silane sind:





Derartige Verbindungen werden von Firmen angeboten und allgemein von E. P. Pluedemann im Journal of Paint Technology, November 1970, »Mechanism of adhesion of coatings through reactive silanes« beschrieben.

Bei Verwendung von Aminogruppen aufweisenden Silanen können diese auch in Form ihrer Salze mit Säure, wie z. B. Salzsäure, eingesetzt werden.

Bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens wird die Oberfläche des Metalleils, d. h. insbesondere des Metallblechs bzw. der Metallfolie mit einer wäßrigen Polyurethandispersion beschichtet, wobei man sich aller bekannter Beschichtungstechniken bedienen kann, wie sie von der Lackierung her bekannt sind, z. B. Tauchen, Sprühen, Pinseln, Wischen oder Gießen.

Um optimale Haftwerte zu erzielen, müssen die mit der Polyurethandispersion beschichteten Metallteile vor der Verarbeitung getrocknet werden. Hierzu kann man entweder die Metallteile 10—20 Minuten bei 100°C ausheizen oder aber so verfahren, daß die beschichteten Metalle beispielsweise 12 Stunden bei Raumtemperatur gelagert werden.

Die Menge der Polyurethandispersion wird bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen so bemessen, daß auf der schaumseitigen Metallfläche nach Aufrocknen der Dispersion ein Polyurethanfilm der Dicke 5 µm bis 100 µm vorliegt.

Besonders günstige Ergebnisse werden erhalten, wenn Mischungen aus Polyurethandispersionen mit den beispielhaft genannten Alkoxy silanen eingesetzt werden. Zum Auftragen derartiger Mischungen mischt man entweder mit geeigneten Vermischungs aggregaten (Mehrkomponentenspritzpistole) die Komponenten kurz vor der Verwendung, oder man verfährt in der Weise, daß man die Polyurethandispersion mit den Silanen vorvermischt und die fertige Mischung einsetzt.

Das Mischungsverhältnis der Polyurethan-Dispersionen mit dem Silan hängt von der Konzentration der verwendeten Produkte ab und sollte, bezogen auf eine 30%ige wäßrige Polyurethan-Dispersion und einer unverdünnten Silanbindung, etwa innerhalb der Gewichtsbereiche 100 : 20 bis 100 : 0,01, vorzugsweise 100 : 5 bis 100 : 0,5 liegen. Die Silanverbindungen können selbstverständlich auch in Form von Lösungen in inerten Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren ist nach Beendigung der im Kontakt mit der erfundungsgemäß vorbehandelten Metallfläche ablaufenden zum Kunststoff führenden Reaktion beendet, d. h. die Verankerung des Metalls mit dem Kunststoff durch die erfundungsgemäß einzusetzenden Haftvermittler ist sofort nach Beendigung der zum Kunststoff führenden Reaktion in ausreichendem Maße gegeben.

Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Formkunststoffen, insbesondere Formschäumstoffen, die durch eine Metallfolie bzw. ein Metallblech umschlossen sind. Hierzu wird die Innenfläche des verwendeten Formwerkzeug vor

10 dessen Befüllen zumindest teilweise mit einem kunststoffseitig erfundungsgemäß vorbehandelten Metallblech bzw. einer erfundungsgemäß kunststoffseitig vorbehandelten Metallfolie ausgekleidet. Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich auch sehr gut zur
 15 Herstellung von schaumstoffummantelten metallischen Hohiprofilen, Behältern oder Rohren. Hierzu wird die Oberfläche des zu umschäumenden Profils, Behälters bzw. Rohres zunächst erfundungsgemäß mit dem Haftvermittler vorbehandelt und nach dessen Aufrocknen die zum Schaumstoff führende Reaktion an der vorbehandelten Oberfläche durchgeführt. Beispielsweise wird hierbei ein zum Schaumstoff ausreagierendes Reaktionsgemisch auf die vorbehandelte Metallfläche aufgesprüht. Man kann jedoch auch dergestalt verfahren,
 20 daß beispielsweise ein zu umschäumendes Metallfaß den inneren Hohlraum eines Formwerkzeuges bildet, dessen Wände das während der Schaumbildungsreaktion sich ausbildende Schaumvolumen begrenzen.
 25 Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich des weiteren beispielsweise zur Herstellung von flächenartigen Kunststoff-Metallverbunden.

Beispiel 1

(Vergleichsbeispiel ohne Verwendung eines Haftvermittlers)

Ein Aluminiumblech (Maße 300 × 100 × 0,3 mm) wird in ein auf 60°C temperiertes Metallwerkzeug eingelegt (Formteilmaße 300 × 200 × 10 mm) und mit einem flüssigen reaktionsfähigen Polyurethangemisch gefüllt. Die Polyurethanschaltung besteht aus 100 Teilen eines Polyolgemisches der OH-Zahl 480, bestehend aus
 40 75 Gew.-Teile eines Polyäthers der OH-Zahl 630, der durch Anlagerung von Propylenoxid an Äthyldiamin erhalten wird, und
 45 25 Gew.-Teile eines Polyäthers der OH-Zahl 28, der durch Anlagerung von Propylenoxid und Äthylenoxid an Propylenglykol erhalten wird,
 50 das mit 1 Gew.-Teil eines handelsüblichen Polysiloxan-Stabilisators und 0,1 Gew.-Teilen Diäthyltriamin abgemischt ist und 125 Gew.-Teile eines Polyisocyanates, das durch Phosgenierung von Anilinformaldehydkondensaten hergestellt wurde und eine Viskosität bei 25°C
 55 von 320 cP und einen NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-% aufweist. Die reaktionsfähige Polyurethanschaltung wird in das Werkzeug eingetragen, wo sie aufschäumt und zu einem Formteil aushärtet. Nach 6 Minuten wird das fertige Formteil dem Werkzeug entnommen. Dieses Formteil hat eine allseitig geschlossene Deckschicht und einen zelligen Kern. Die Metallfolie ist einseitig angeschäumt. Aus dem Formteil werden Probekörper (Maße 20 × 300 × 10 mm) herausgeschnitten und die Metallfolie mit einem Dynamometer abgezogen. Die maximalen Abziehkräfte liegen bei einem Newton. Durch Eigenspannung in der Metallfolie löst sich die Folie teilweise von selbst von dem Polyurethankörper ab.

Beispiel 2

(Verwendung einer anionischen Polyurethandispersion)

Die im folgendem Beispiel eingesetzte anionische Polyurethandispersion wurde wie folgt hergestellt:

209 g eines Polyesters auf Basis von Adipinsäure, Hexamethylenglykol und Neopentylglykol des mittleren Molekulargewichts 1700 werden vorgelegt, aufgeschmolzen und bei 120°C im Vakuum während 30 Minuten unter Röhren entwässert. Nach Abkühlen auf 70°C werden 38 g Hexamethylendiisocyanat zugegeben und anschließend das Gemisch allmählich auf 120°C unter Röhren erwärmt. Die Temperatur von 120°C wird unter Röhren während 2 Stunden beibehalten. Nach Abkühlen auf 70°C werden 700 ml Aceton zugegeben. Die Temperatur wird auf 55°C eingestellt. Zu der acetonischen Lösung gibt man anschließend 13,75 g einer 43%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalz der N-(2-Aminoäthyl)-2-aminoäthansulfonsäure, 1,90 g Äthylendiamin und 58 g Wasser. Die so erhaltene Mischung wird während 5 Minuten bei 55°C gerührt. Anschließend werden 270 ml Wasser eingerührt. Das Aceton wird anschließend im Vakuum abgezogen. Es entsteht eine wäßrige Polyurethandispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 Gew.-%. Das dispergierte Polyurethan weist einen Gehalt an Sulfonatgruppen von 0,96 Gew.-% auf.

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das eingelegte Aluminiumblech vorher mit der oben beschriebenen Polyurethandispersion besprüht und 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Schichtdicke des so erhaltenen Polyurethanfilms beträgt 50 µm. Anschließend wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren.

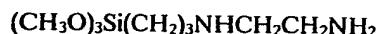
Die Haftkraft der Aluminiumfolie auf dem Polyurethankörper liegt bei 20 Newton.

Nachdem unverehrte Probekörper während 3 Stunden bei 100°C in Wasser gekocht wurden, liegt die Abziehkraft ebenfalls bei 20 Newton.

Beispiel 3

(Verwendung einer anionischen Polyurethandispersion in Kombination mit einem Alkoxydilan)

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das Aluminiumblech, das mit dem Polyurethankörper verbunden werden soll, vor dem Anschäumen mit einem Gemisch der obengenannten wäßrigen Polyurethandispersion mit einem Methoxysilan der Formel



— Gewichtsverhältnis PUR-Dispersion zu Silan = 100 : 1 — eingesprührt. Anschließend wird das Aluminiumblech 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Filmstärke des Polyurethanfilms liegt bei 50 µm. Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird anschließend mit Polyurethan angeschäumt. Nach Herstellen der Prüf-Formkörper wird eine maximale Abreißkraft von über 100 N gemessen.

Nach dem Kochtest der Probekörper (3 Stunden bei 100°C in Wasser) bleibt die maximale Abziehkraft von über 100 N erhalten.

Beispiel 4

(Verwendung einer kationischen Polyurethandispersion)

Die in folgendem Beispiel eingesetzte kationische Polyurethandispersion wurde wie folgt hergestellt:

1000 g (568 g mMol) eines aus Phthalsäure, Adipinsäure- und Äthylenglykol im Molverhältnis 1 : 1 : 2,3 hergestellten Polyesters, 40 g (336 mMol) N-Methyldiäthanolamin und 56 g (930 mMol) Harnstoff werden bei 80°C mit 228 g (1,356 Mol) 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) verrührt. Es erfolgt eine exotherme Reaktion, die bei ca. 135°C zum Schmelzen und anschließender Reaktion des Harnstoffs führt (Temperaturspitze ca. 145°C). Nach ca. 30 Minuten bei 130–140°C ist im IR-Spektrum der Schmelze die NCO-Bande bei 2250 cm⁻¹ verschwunden. Nach Zugabe von 16 g (161 mMol) Chloracetamid wird 30 Minuten bei 130°C gerührt (Quaternierung) und anschließend eine Lösung von 14 g (232 mMol) Eisessig in 240 ccm Wasser eingerührt. Innerhalb von 5 Minuten werden hierauf 160 ccm (1,7 Mol) 30%ige wäßrige Formaldehydlösung zugegeben und die opak trübe Lösung 30 Minuten bei 90°C nachgerührt (Methylolierung). Nun werden bei 90–95°C 1000 ml Wasser innerhalb 20 Minuten eingerührt (Phasenumkehr bei 820 ml). Der gebildete Latex wird durch Zugabe von 50 ml 30%iger Weinsäure auf pH 4 eingestellt und 1 Std. bei 110°C nachgerührt (Polykondensation). Es werden 2,8 kg einer 48%igen Polyurethandispersion erhalten.

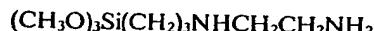
Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das eingelegte Aluminiumblech vorher mit der oben beschriebenen Polyurethandispersion besprüht und 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Schichtdicke des so erhaltenen Polyurethanfilms beträgt ca. 50 µm. Anschließend wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Die Haftkraft der Aluminiumfolie auf dem Polyurethankörper liegt bei 18 Newton.

Nach dem Kochtest (3 Stunden bei 100°C) wird eine Abziehkraft von 15 Newton gemessen.

Beispiel 5

(Verwendung einer kationischen Polyurethandispersion in Kombination mit einem Alkoxydilan)

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das Aluminiumblech, das mit dem Polyurethankörper verbunden werden soll, vor dem Anschäumen mit einem Gemisch der in Beispiel 4 genannten wäßrigen Polyurethandispersion mit einem Methoxysilan der Formel



— Gewichtsverhältnis PUR-Dispersion zu Silan = 100 : 1 — eingesprührt. Anschließend wird das Aluminiumblech 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Filmstärke des Polyurethanfilms liegt bei ca. 50 µm. Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird anschließend mit Polyurethan angeschäumt. Nach Herstellen der Prüf-Formkörper wird eine maximale Abreißkraft von über 80 N gemessen.

Nach dem Kochtest der Probekörper (3 Stunden bei 100°C in Wasser) bleibt die maximale Abziehkraft von 80 N erhalten.

Beispiel 6
 (Verwendung einer nichtionischen
 Polyurethandispersion)

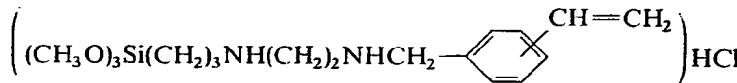
Die in folgendem Beispiel eingesetzte nichtionische Polyurethandispersion wurde wie folgt hergestellt:

Allophanatdiisocyanat A

Man erhitzt 1500 g auf n-Butanol gestarteten Polyäthylenoxidmonoalkohol vom Molgewicht 2030 mit 1305 g Toluylendiisocyanat in Gegenwart von 0,1% p-Toluolsulfonsäuremethylester und 0,005% Zinkacetyl-acetonat 5 Stunden auf 100°C. Nach Zusatz von 0,025% Benzoylchlorid erhält man 2805 g der Lösung eines erfundungsgemäß zu verwendenden Allophanatdiisocyanats in Toluylendiisocyanat (80% 2,4- und 20% 2,6-Isomer = TDI 80). Der NCO-Wert beträgt 20%, der Gehalt an Polyäthylenoxid beträgt ca. 53%.

Nichtionische Polyurethandispersion

200 g eines Polyesters aus Adipinsäure-Äthylenglykol vom Molgewicht 2000 werden ca. 30 Minuten bei 110°C im Vakuum entwässert. Nach dem Abkühlen auf 70°C fügt man 57,2 g des Allophanatdiisocyanates A zu und erhitzt anschließend so lange (ca. 1 Stunde) auf 100°C, bis der berechnete NCO-Wert von 2,29% erreicht bzw. kurz unterschritten ist. Dieses Prepolymer wird in 800 ml Aceton gelöst. Zu der acetonischen Lösung fügt man bei 50°C eine Verlängerungslösung, bestehend aus 0,6 g Äthylendiamin, 1,6 g Hydrazinhydrat und 30 ml Wasser. Man lässt diese Reaktionsmischung 5 Minuten bei 50°C abreagieren. Dabei ist ein deutlicher



— Gewichtsverhältnis PUR-Dispersion zu Silan = 100 : 1 — eingesprüht. Anschließend wird das Aluminiumblech 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Filmstärke des Polyurethanfilms liegt bei 50 µm. Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird anschließend mit Polyurethan angeschäumt. Nach Herstellen der Prüf-Formkörper wird eine maximale Abreibkraft von über 100 N gemessen.

Nach dem Kochtest der Probekörper (3 Stunden bei 100°C in Wasser) liegt die maximale Abziehkraft bei 90 N erhalten.

Beispiel 8

Ein Aluminiumblech (Maße 300 × 100 × 0,3 mm) wird in ein auf 75°C temperiertes Metallwerkzeug eingelegt (Formteilmaße 300 × 200 × 10 mm). Die Form wird mit einem flüssigen reaktionsfähigen Polyurethangemisch gefüllt.

Die Polyurethangemisch besteht aus 100 Gewichtsteilen eines Polyäthers, der durch Anlagerung von 83% Propylenoxid und 17% Äthyleneoxid an Trimethylolpropan entsteht und eine OH-Zahl von 36 aufweist; 0,6 Gewichtsteilen Kaliumacetat, gelöst in 1,7 Gewichtsteilen Diäthylenglykol und 250 Gew.-Teilen eines urethangruppenhaltigen Polyisocyanat, das hergestellt wurde durch Modifizierung eines Phosgenierungsproduktes eines Anilin/Formaldehyd-Kondensats mit einem Gehalt an Diisocyanatodiphenylmethan von ca. 79

Viskositätsanstieg zu beobachten. Nach Beendigung der Reaktion röhrt man 360 ml Wasser ein und destilliert das Aceton bei verminderter Druck ab. Man erhält eine dünnflüssige Dispersion, die durch die Kennzahlen

$$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = 1,7 \quad \frac{\text{NCO}}{\text{NH}} = 1,67$$

und den Äthyleneoxidegehalt von 9,3% charakterisiert ist. Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt 40%.

10 Es wird jedoch wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird anstelle des Aluminiumbleches ein Stahl-Blech (VA-Stahl) in das Werkzeug gelegt, mit der oben beschriebenen nichtionischen Polyurethandispersion besprüht und 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Die Schichtdicke des so erhaltenen Polyurethanfilms beträgt ca. 50 µm. Anschließend wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren.

15 Die Haftkraft der Stahlfolie auf dem Polyurethankörper liegt bei 40 Newton. Nach dem Kochtest (3 Stunden bei 100°C) liegt die Haftkraft ebenfalls bei 40 Newton.

Beispiel 7

(Verwendung einer nichtionischen
 Polyurethandispersion in Kombination
 mit einem Alkoxydilan)

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das Aluminiumblech, das mit dem Polyurethankörper verbunden werden soll, vor dem Anschäumen mit einem Gemisch der in Beispiel 6 genannten wässrigen Polyurethandispersion mit einem Methoxysilan der Formel

$$\left((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \right) \text{HCl}$$

40 Gewichtsprozent mit 3 Gewichtsprozent an Tripropylenglykol, bezogen auf zu modifizierendes Polyisocyanatgemisch. Viskosität des modifizierten Polyisocyanatgemisches bei 25°C = 90 mPas. NCO-Gehalt = 28%.

45 15 Sekunden nach Beschicken des Werkzeuges mit dem nicht schaumfähigen Reaktionsgemisch, das den Formhohlraum vollständig ausfüllt, wird das massive Polyurethan/Polyisocyanurat-(PUR/PIR-)Formteil (Rohdichte ohne Metall 1,2 g/m³) dem Werkzeug entnommen. Die Metallfolie ist einseitig mit dem Kunststoff verbunden. Aus dem Formteil werden Probekörper (Maße 20 × 300 × 10 mm) herausgeschnitten und die Metallfolie mit einem Dynamometer abgezogen. Die maximalen Abziehkräfte liegen unter 1 Newton.

55

Beispiel 9

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren, jedoch wird das eingelegte Aluminiumblech vorher mit einer wässrigen Dispersion, wie in Beispiel 2 beschrieben, besprüht und 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Nach Herstellen der massiven PUR/PIR-Probenkörper, die einseitig mit der Aluminiumfolie verbunden sind, wird mit einem Dynamometer die maximale Haftkraft bestimmt, die nötig ist, die Metallfolie abzuziehen. Die Haftkraft liegt bei 90 Newton. Nach dem Kochtest (Kochen der Probekörper 3 Stunden bei 100°C) beträgt die Haftkraft 90 Newton.

Beispiel 10

Es wird wie in Beispiel 8 verfahren, jedoch wird das eingelegte Aluminiumblech vorher mit einem Gemisch aus der wäßrigen PUR-Dispersion und dem Methoxysilan, wie es im Beispiel 3 beschrieben ist, besprüht und 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Nach Her-

stellen der massiven PUR-Probekörper, die einseitig mit der Aluminiumfolie verbunden sind, wird mit einem Dynamometer die Haftkraft bestimmt, die nötig ist, die Metallfolie abzuziehen. Die Haftkraft liegt bei 140 Newton.

Nach dem Kochtest (Kochen der Probekörper 3 Stunden bei 100°C) beträgt die Haftkraft 140 Newton.